

Ю. М. ПОКОТИЛО, А. Н. ПЕТУХ, В. В. ЛИТВИНОВ, А. В. ГИРО,
В. П. МАРКЕВИЧ, А. С. КАМЫШАН

ФОРМИРОВАНИЕ ДОНОРОВ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$, ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ПРОТОНАМИ

Исследовался процесс формирования низкоомного слоя в приповерхностной области кристаллов $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$, легированных фосфором, при имплантации протонами и последующей термообработке. Образцы имплантировались протонами с энергией 300 кэВ потоком $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Для сравнения использовалось облучение образцов электронами с энергией 6 МэВ. Показано, что термообработка ($\cong 275^\circ\text{C}$) имплантированных кристаллов за счет образования Н-доноров приводит к формированию резко выраженного низкоомного концентрационного пика с максимумом вблизи проекции длины пробега ионов 3 мкм и величиной среднеквадратичного разброса пробега $\sim 0,2$ мкм. Установлено, что концентрация Н-доноров в максимуме профиля распределения (за вычетом исходного содержания фосфора) уменьшается от $1,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ для содержания кремния 0,08 ат. % до $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ при увеличении содержания до 3,1 ат. %. В то же время при увеличении в кристаллах $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ содержания кремния резко падает концентрация постимплантационных радиационных дефектов. Показано, что снижение концентрации Н-доноров обусловлено захватом внедренного водорода атомами кремния, а не пассивацией радиационных дефектов.

Ключевые слова: кремний; германий; водород; Н-доноры; ионная имплантация; твердый раствор; радиационные дефекты.

The formation of low-resistance near-surface layer in $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ crystals doped with phosphorus after proton implantation and subsequent heat treatment were studied. The samples were implanted with protons of 300 keV by thread $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. For comparison, we also studied samples irradiated with electrons with energy of 6 MeV.

It was shown that the heat treatment ($\approx 275^\circ\text{C}$) of the implanted crystals through the formation of H-donors leads to the formation of a pronounced low-impedance concentration peak with a maximum near the projected path length of ions 3 microns and halfwidth of 0,2 microns, corresponding to the projected ion scattering. It was found that the concentration of H-donor at the peak of the distribution profile decreased from $1,5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ for $x = 0,08\%$ to $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ with increasing $x = 3,1\%$. At the same time with silicon concentration in the crystals $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ increasing postimplantation radiation defects concentration decrease sharply. It was shown that reducing the concentration of H-donors due to the trapping of interstitial hydrogen atoms of silicon, instead of passivation of radiation defects.

Key words: silicon; germanium; hydrogen; H-donors; ion implantation; solid solution; radiation-induced defects.

Водород является одной из важнейших неконтролируемых примесей в кристаллах полупроводников, а также широко используется в технологии производства приборов [1]. Например, имплантация протонов позволяет получать тонкие пленки полупроводников с помощью Smartcut-процесса или при более низких дозах формировать после термообработки низкоомные слои за счет образования водородосодержащих доноров (Н-доноров) [2–4]. Большинство работ посвящено исследованию свойств водорода в кремнии. Однако возможность получения тонких пленок полупроводников и относительная легкость встраивания Smartcut-процесса в кремниевую технологию свидетельствуют о возможности замены кремния другим полупроводниковым материалом, обладающим более высокой подвижностью носителей заряда. Оказалось, что наиболее подходящим для этих целей материалом является германий [5], поскольку он обладает более высокой подвижностью электронов ($3900 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$), нежели кремний ($1350 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$), и, что особенно важно, характеризуется наибольшим значением подвижности дырок ($1900 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ соответственно) из всех известных к настоящему времени полупроводниковых материалов (например, в Si и GaAs подвижность дырок составляет всего 450 и $400 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ соответственно). Кроме того, германий образует непрерывный ряд твердых растворов с кремнием, и при создании КМОП-транзисторов на основе Ge в значительной степени может быть использована кремниевая технология.

Ранее [6, 7] было установлено, что в Ge и твердых растворах с кремнием, имплантированным протонами, при последующей термообработке в диапазоне $225\text{--}300^\circ\text{C}$ в конце пробега также формируются мелкие Н-доноры в концентрации $1,5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ при дозе $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. В настоящей работе исследуется влияние сопутствующих имплантации радиационных дефектов на формирование и свойства Н-доноров.

Методика эксперимента

Исследования были проведены на образцах твердых растворов $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ ($0 \leq x \leq 0,031$), выращенных модифицированным методом Чохральского с низким ($< 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) содержанием кислорода. Кристаллы были легированы фосфором в пределах от 10^{15} до $3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Для измерений были изготовлены диоды Шоттки путем напыления золота через маску на полированную поверхность кристаллов. Толщина слоя золота составляла 200 нм. Образцы были имплантированы протонами (H^+) с энергией 300 кэВ через слой золота при комнатной температуре потоком $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Проецированная длина пробега H^+ ионов с энергией 300 кэВ в германии составляет около 3 мкм. Для сравнения проводилось также облучение образцов электронами с энергией 6 МэВ.

Профили концентрации Н-доноров измерялись методом вольт-фарадных (C–V) характеристик. Характеристики электронных уровней радиационных дефектов определялись методом нестационарной емкостной спектроскопии глубоких уровней (DLTS) [8].

Результаты эксперимента и их обсуждение

Профили распределения концентрации электронов в кристаллах $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ с различным содержанием кремния, имплантированных протонами, на различных этапах последующей термообработки представлены на рис. 1. Из рисунка видно, что после имплантации и на начальных этапах термообработки концентрация электронов в приповерхностной (4–5 мкм) области образцов становится ниже исходной. Это свидетельствует о введении при имплантации компенсирующих радиационных дефектов, максимум концентрации которых совпадает с проецированной длиной пробега протонов. Дальнейшее увеличение температуры приводит к формированию резко выраженного низкоомного концентрационного пика с максимумом вблизи проецированной длины пробега ионов 3 мкм и величиной среднеквадратичного разброса пробегов $\sim 0,2$ мкм. На этом основании в [6, 7] сделано заключение, что концентрационный пик обусловлен формированием водородосодержащих доноров. Обращает на себя внимание зависимость концентрации Н-доноров от содержания кремния (рис. 1). Действительно, концентрация Н-доноров в максимуме профиля распределения (за вычетом исходного содержания фосфора) уменьшается (рис. 2) от $1,5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ для содержания кремния 0,08 ат. % до $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ при увеличении содержания до 3,1 ат. %.

Спектры DLTS электронных ловушек в кристаллах $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ с различным содержанием кремния, имплантированных протонами и облученных высокоэнергетическими электронами, представлены на

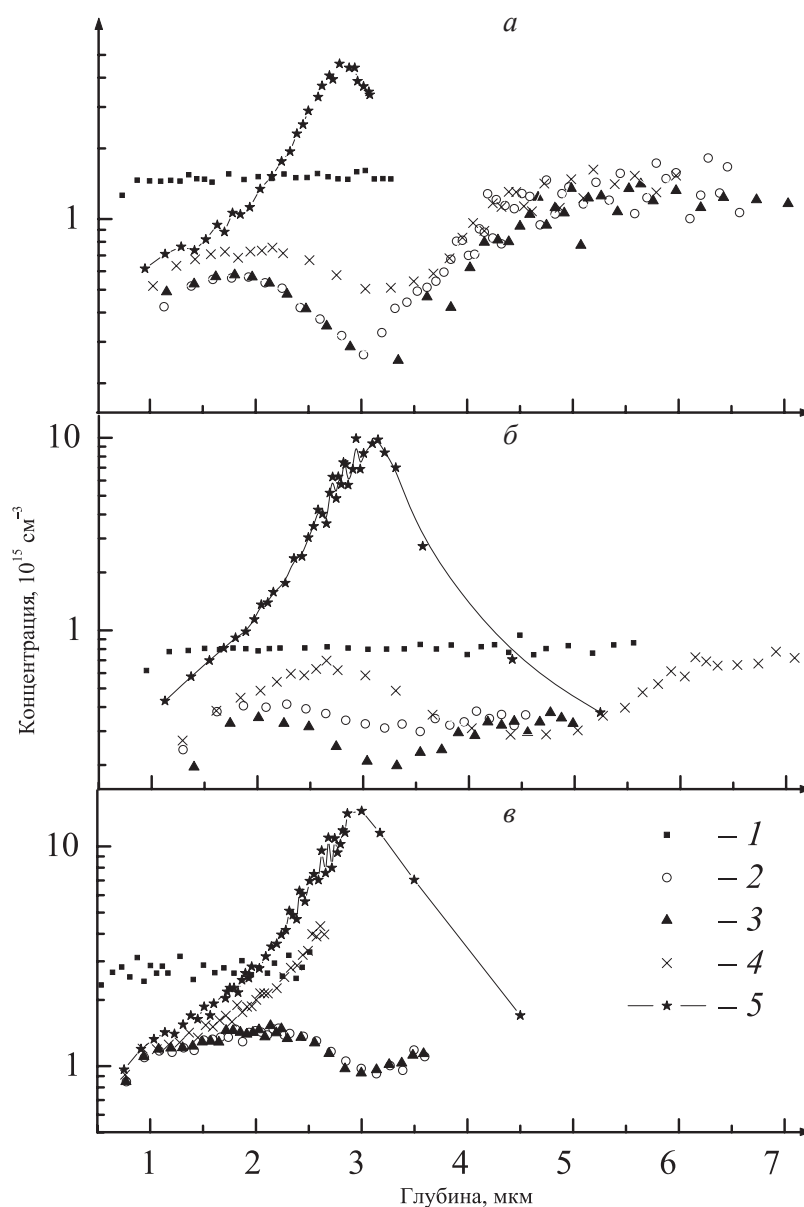


Рис. 1. Профили распределения концентрации электронов в кристаллах $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ для различного содержания Si, ат. %: а – 3,1; б – 1,2; в – 0,08. Профили были измерены при следующих условиях: 1 – исходный; 2 – имплантация H^+ с энергией 300 кэВ потоком $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ при комнатной температуре; 3–5 – 20 мин изохронный отжиг при 200, 250 и 275 °C соответственно после имплантации

рис. 3. Видно, что в спектрах доминируют три ловушки: E_1 , E_2 и E_3 . Для определения параметров ловушек были измерены спектры DLTS при изменении длительности окна регистрации, что приводит к смещению максимумов пиков по температуре. Это позволяет, в соответствии с [8], найти температурную зависимость времени релаксации τ и методом Аррениуса определить энергию активации эмиссии DE и сечение захвата σ_n электронов для каждой ловушки. Найденные значения параметров приведены в таблице. Из анализа полученных данных следует, что доминирующая при электронном облучении ловушка E_1 является известным компенсирующим радиационным дефектом – E -центром (комплекс «фосфор – вакансия») [9]. Параметры пика E_2 , как видно из таблицы, существенно отличаются от таковых для E -центра. Кроме того, они зависят от содержания кремния. Действительно, температура максимума пика E_2 при одинаковой длительности окна регистрации (см. рис. 3) сдвигается от 231 до 215 К при увеличении содержания Si в исследуемом диапазоне. Ранее [10] такой эффект наблюдался в облученных кристаллах SiGe в зависимости от содержания германия и связывался с влиянием полей упругих напряжений, вызванных присутствием германия в решетке кремния, на энергию активации E -центра. Из анализа спектров DLTS (рис. 3) также видно, что при увеличении в кристаллах $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ содержания кремния резко (на два порядка) падает концентрация радиационных дефектов.

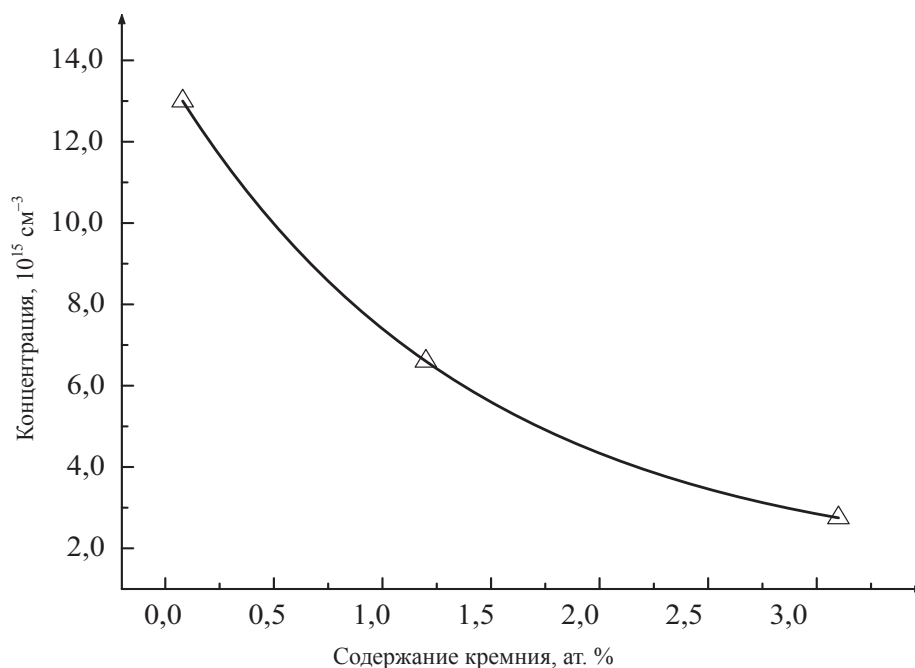


Рис. 2. Зависимости концентрации Н-доноров в максимуме пика их распределения в кристаллах $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ от содержания кремния (доза имплантации потоком $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, последующая термообработка 20 мин при 275°C)

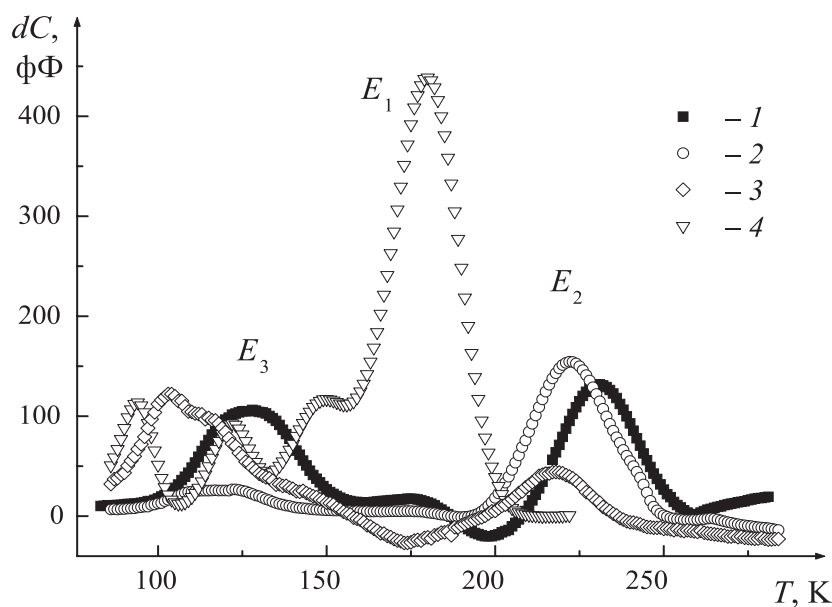


Рис. 3. Спектры DLTS для имплантированных протонами кристаллов $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ с различным содержанием Si, ат. %: 1 – 0,08; 2 – 1,2; 3 – 3,1 (для спектра 3 масштаб увеличен в 5 раз). Для сравнения приведен спектр DLTS образца $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ (1,2 ат. %), облученного 6 МэВ электронами потоком $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ (4). Режим измерения спектров: длительность окна регистрации $1 \cdot 10^{-3} \text{ с}$, импульса заполнения $1 \cdot 10^{-3} \text{ с}$ и напряжение на базе диодов переключалось от 0 до -4 В , что позволяло сканировать приповерхностную область в диапазоне (1–4,5) мкм

Электронные параметры ловушек наблюдаемых радиационных дефектов

Ловушка	ΔE , эВ	σ_n , см^2	Идентификация
E_1	0,30	$2,7 \cdot 10^{-15}$	E-центр
E_2	0,36	$4,8 \cdot 10^{-16}$	Водородосодержащий центр
E_3	0,21	$3,0 \cdot 10^{-15}$	–

На основе вышеизложенного получаем, что эффективность образования Н-доноров в кристаллах $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ уменьшается с увеличением содержания кремния и возрастает при уменьшении концентрации постимплантационных радиационных дефектов. Возможной причиной этого является то, что либо ра-

диационные дефекты, либо атомы кремния служат дополнительными стоками для внедренного водорода и препятствуют тем самым формированию Н-доноров. Однако в первом случае (если с учетом данных [10] считать, что ловушка E_2 является также E -центром, включающим в свой состав водород) максимальная концентрация ловушек не может превышать содержания фосфора ($\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$). В то же время объемную концентрацию внедренного водорода в слое, соответствующем среднеквадратичному разбросу пробега ионов водорода ($\sim 0,2 \text{ мкм}$), можно оценить как $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Следовательно, расход водорода на пассивацию E -центра незначителен. Поэтому более вероятным дополнительным стоком для внедренного водорода являются атомы кремния, содержание которого значительно выше.

Таким образом, термообработка кристаллов $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$, имплантированных протонами с энергией 300 кэВ, приводит к образованию низкоомного n^+ -слоя водородосодержащих доноров толщиной $\sim 0,2 \text{ мкм}$, локализованного вблизи проецированной длины пробега ионов 3 мкм. Наблюдаемое снижение концентрации Н-доноров с увеличением примеси кремния в кристаллах $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ связано не с расходом внедренного водорода на пассивацию постимплантационных радиационных дефектов, а в основном с их захватом атомами кремния.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Козловский В. В. Модифицирование полупроводников пучками протонов. СПб., 2003.
2. Мукашев Б. Н., Абдуллин Х. А., Горелкин Ю. В. Метастабильные и бистабильные дефекты в кремнии // УФН. 2000. Т. 170, № 2. С. 143.
3. Покотило Ю. М., Петух А. Н., Литвинов В. В., Цвырко В. Г. Формирование водородсодержащих доноров в эпитаксиальном кремнии, имплантированном протонами // Неорганические материалы. 2009. Т. 45, № 11. С. 1286.
4. Покотило Ю. М., Петух А. Н., Литвинов В. В., Цвырко В. Г. Водородсодержащие доноры в кремнии – центры с отрицательной эффективной корреляционной энергией // ФТП. 2005. Т. 39, № 7. С. 802.
5. Lee M. L., Fitzgerald E. A., Bulsara M. T., Currie M. T., Lochtefeld A. Strained Si, SiGe, and Ge channels for high-mobility metal-oxide-semiconductor field-effect transistors // J. Appl. Phys. 2005. Vol. 97. P. 011101.
6. Pokotilo Ju. M., Petukh A. N., Litvinov V. V., Markevich V. P., Abrosimov N. V., Peaker A. R. Formation of Hydrogen-Related Shallow Donors in $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ Crystals Implanted with Protons // Solid State Phenomena. 2008. Vol. 131–133. P. 131–135.
7. Markevich V. P., Dobaczewski L., Bonde Nielsen K., Litvinov V. V., Petukh A. N., Pokotilo Ju. M., Abrosimov N. V., Peaker A. R. Electrically active hydrogen-implantation-induced defects in Ge crystals and SiGe alloys // Thin Solid Films. 2008. Vol. 517. P. 419.
8. Lang D. V. Deep-level transient spectroscopy: a new method to characterize traps in semiconductors // J. Appl. Phys. 1974. Vol. 45. P. 3023.
9. Peaker A. R., Markevich V. P., Aret F. D., Dobaczewski L., Abrosimov N. V. The vacancy–donor pair in unstrained silicon, germanium and SiGe alloys // J. Phys.: Condens. Matter. 2005. Vol. 17. P. S2293.
10. Monakhov E. V., Kuznetsov A. Yu., Svensson B. G. Vacancy-related deep levels in n-type $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ strained layers // Phys. Rev. B. 2001. Vol. 63. P. 245322.

Поступила в редакцию 28.03.2014.

Юрий Мефодьевич Покотило – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физической информатики и атомно-молекулярной физики.

Алла Николаевна Петух – кандидат физико-математических наук, заведующая учебной лабораторией кафедры физической информатики и атомно-молекулярной физики.

Валентин Вадимович Литвинов – кандидат физико-математических наук, доцент, ведущий научный сотрудник НИЛ спектроскопии полупроводников.

Алексей Владимирович Гиро – ассистент кафедры физической информатики и атомно-молекулярной физики.

Владимир Павлович Маркевич – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению».

Александр Степанович Камышан – кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник НИИ прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко БГУ.